

芳香族アルデヒドの空気酸化反応に関する研究

V. ベンズアルデヒドの空気酸化に及ぼす介在物芳香族化合物 の置換基の影響

竹 友 一 成

長崎大学教育学部化学教室
(昭和54年10月31日受理)

Air Oxidation of Aromatic Aldehyde

V. Effect of Substituent Groups of Aromatic Inclusions on the Air Oxidation of Benzaldehyde

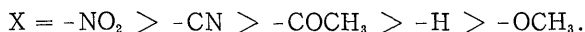
Kazushige TAKETOMO

Chemical Laboratory, Faculty of Education,
Nagasaki University, Nagasaki, Japan
(Received Oct. 31, 1979)

Abstract

Benzaldehyde was converted into benzoic acid, phenol and others, when passed through a reaction tube kept at 235°C in an atmosphere of air.

The addition of aromatic compound (C_6H_5X ; $X = -NO_2$, $-CN$, $-COCH_3$, $-H$, $-OCH_3$) as an inclusion to benzaldehyde resulted in an increase in the formation of benzoic acid. The formation of benzoic acid increased in the order:



A brief discussion on the above result was given from the view point of the electron theory.

1. 緒 言

筆者は前報¹⁾において、芳香族炭化水素を介在物とするベンズアルデヒドの空気酸化を試み、芳香族炭化水素の側鎖Rと安息香酸の生成との間には規則性が認められ、 $R = -H >$

$-\text{CH}_3 > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ の順で安息香酸生成に影響を及ぼすことを報告した。これらの側鎖 R には、電子変移効果としての、 $-I$ 効果が認められておる。今回は、 $+I$ 効果あるいは $-M$ 効果などを考えることが可能である置換基について、ベンズアルデヒドの空気酸化における安息香酸生成の変動を検討した。

2. 実験材料及び方法

2.1 試 料

ベンズアルデヒド（市販特級）は無水硫酸ナトリウムで充分乾燥後、ウィドマー分留管を用いて窒素雰囲気下に減圧蒸留した。介在物芳香族化合物としては、ニトロベンゼン、ベンズニトリル、アセトフェノン、ベンゼン、およびアニソールを用いた。これら化合物（市販特級）は、乾燥後、蒸留して用いた。

試料としては、ベンズアルデヒドと介在物芳香族化合物の混合液を用いた。混合液のモル比は 1 : 1 である。

2.2 空 気 酸 化

反応装置は既報²⁾ のものを使用し、反応は次の如く行なった。

内径 20 mm のガラス反応管（バイレックス）を所定の反応温度（235℃）に加熱しておき、試料混合液 20 g を一定の速度で 120 分間をようして滴下せしめた。試料混合液は気化器により気化され、乾燥空気とともに反応管内を流通する。空気の総流通量は 16 l で、空気は空気だめびん 2 本を交互に用いて連続的かつ一定の速さで反応管中を流通せしめた。反応生成物はコンデンサーを経て氷冷された受器に捕集した。

2.3 分 析

分析はガスクロマトグラフィーにより行なった。ガスクロマトグラフ装置は島津製作所 GC-5A（検出器：TCD）である。フェノール、ベンゼン、ベンズアルデヒド、および介在物芳香族化合物の分析には、充てん剤 PEG 6000 (TPA, Chromosorb W, 60~80 mesh), 内部標準試薬 *n*-オクチルアルコールを用いた。安息香酸の分析には、充てん剤 DEGS- H_3PO_4 (Shimalite, 60~80 mesh), 内部標準試薬 *o*-クロルフェノールを用いた。カラムはガラスカラム (PEG6000 : 2.5 m \times 3 ϕ mm, DEGS- H_3PO_4 : 2 m \times 3 ϕ mm), キャリヤーガスはヘリウム, キャリヤーガス流速は 43 ml/min, カラム温度は 190℃ である。

安息香酸の同定は混融試験により、フェノールの同定は、2,4,6-トリブROMフェノールを調製しその混融試験により、それぞれ行なった。その他の化合物については、反応生成物の保持時間から推定した。

3. 実験結果および考察

ニトロベンゼンなどの芳香族化合物が介在物として存在する場合でも、ベンズアルデヒドの空気酸化による生成物は、既報^{1), 3)} と同様、安息香酸、フェノール、およびベンゼンであった。

ニトロベンゼン、ベンズニトリル、アセトフェノン、ベンゼン、アニソールなどが介在物として存在する場合のベンズアルデヒドの空気酸化の結果を Table 1 に示す。

Table 1 Effect of aromatic inclusions on air oxidation of benzaldehyde
(Reaction temp : 235°C)

Run	Sample		Reaction condition		Yield of product (wt%)	Composition of product (wt%)				
	Benz- aldehyde (g)	Aromatic inclusion *	Time (min)	Air (l)		Phenol	Benzene	Benzoic acid	Benz- aldehyde	Aromatic inclusion
1	9.22	10.69* ¹	127	16.9	98.6	trace	trace	44.8	8.6	46.2
2	10.09	9.81* ²	116	16.3	90.4	1.2	trace	45.9	12.6	40.3
3	9.40	10.66* ³	104	13.8	92.3	trace	trace	39.8	11.5	48.8
4	10.91	8.34* ⁴	112	15.6	86.0	1.5	—	45.5	16.2	36.9
5	9.87	10.05* ⁵	112	14.8	97.3	trace	trace	33.9	20.7	45.4

* Aromatic inclusion : *1 Nitrobenzene, *2 Benzonitrile, *3 Acetophenone
*4 Benzene, *5 Anisole

Table 2 Effect of substituent groups on formation of benzoic acid in air
oxidation of benzaldehyde
(Reaction temp. : 235°C)

Aromatic inclusion	Substituent group	Benz- aldehyde (mol)	Benzoic acid obtained (mol)	Conversion of benzaldehyde to benzoic acid (mol%)
Nitrobenzene	-NO ₂	0.0869	0.0720	82.9
Benzonitrile	-CN	0.0951	0.0676	71.1
Acetophenone	-COCH ₃	0.0886	0.0603	68.1
Benzene	-H	0.1028	0.0617	60.0
Anisole	-OCH ₃	0.0930	0.0538	57.8

ベンズアルデヒドのみを空気酸化する実験データ¹⁾と比較すれば、安息香酸の生成が著しく増加した。いま、これを、安息香酸へのベンズアルデヒドの転化率(モル%)でみれば、Table 2 および Fig. 1 の如き結果であった。

Fig. 1 から明らかなように、安息香酸の生成は、ニトロベンゼンが存在する場合に最も多く、次いで、ベンズニトリル、アセトフェノン、ベンゼン、アニソールの順で減少した。一方、安息香酸が生成しやすい順を介在物芳香族化合物の置換基でみれば、-NO₂ > -CN > -COCH₃ > -H > -OCH₃ であった。

-NO₂、-CN、および -COCH₃ の各基は、一般に、電子を引きよせる基である。したがって、ベンゼン環のπ電子はこれら基の方向に引きよせられる。-OCH₃ については、+I効果(電子を引きよせる)も考えなければならないが、-M効果(電子を押し出す)を無視できない。-OCH₃ の斯る電子論的性質と、安息香酸への転化率に関する上記の実験的順位とを併せ考察すれば、ベンズアルデヒドから安息香酸への酸化反応における -OCH₃ の効果は、+I効果より-M効果が強い、と判断すべきであろう。

以上の如き考察を加えるならば、置換基の上の順位に矛盾を生じない。

一方、筆者は、前報¹⁾において、介在物芳香族炭化水素として、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、およびクメンを用い、置換基 -H、-CH₃、-CH₂CH₃、-CH(CH₃)₂ の、安息香酸

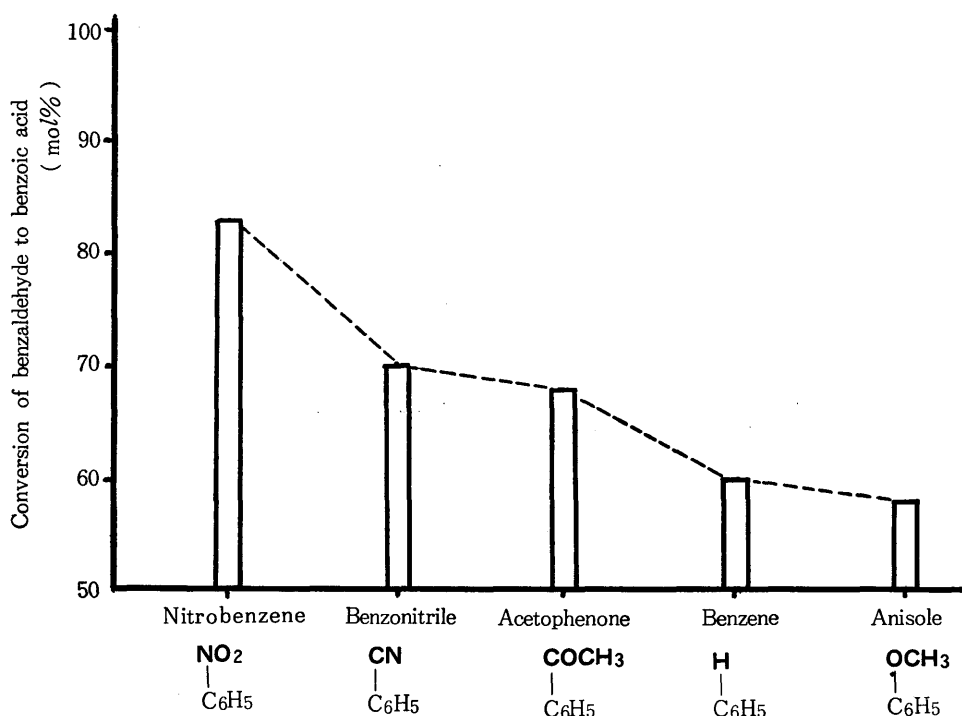


Fig. 1 Effect of substituent groups of aromatic inclusions on conversion of benzaldehyde to benzoic acid in air oxidation

Reaction condition—

Mol ratio of inclusion to benzaldehyde: 1

Reaction temp. : 235°C

生成に与える影響を検討したが、 $-I$ 効果が大きい $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ をもつクメンの場合に、安息香酸の生成が最も少ない、という成績を得た。すなわち安息香酸の生成に与える置換基の影響は、 $-\text{H} > -\text{CH}_3 > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ の順で、その生成を増加せしめる方向にむかっていた。

この前報¹⁾の結果と今回の実験成績とから次のように結論づけることができよう。

ベンズアルデヒドの空気酸化において、芳香族化合物（ベンゼン誘導体）が介在する場合、ベンズアルデヒドの安息香酸への転化率は、介在物芳香族化合物の置換基によって強く影響される。介在物ベンゼンつまり $-\text{H}$ を基準にすると、置換基に「電子を押し出す」性質があれば、安息香酸への転化率は小さくなり、「電子を引きよせる」性質があれば、逆に転化率は大きくなる。

4. 要 約

芳香族化合物を介在物とするベンズアルデヒドの気相空気酸化を試み次の結果を得た。

- (1) ニトロベンゼン、ベンズニトリル、アセトフェノン、ベンゼン、アニソールなどの芳香族化合物の介在は、安息香酸への転化率を著しく大ならしめた。
- (2) 介在物芳香族化合物の置換基と安息香酸生成との関係は、 $-\text{NO}_2 > -\text{CN} > -\text{COCH}_3 > -\text{H} > -\text{OCH}_3$ の順で安息香酸の生成が増加した。
- (3) 介在物ベンゼン、つまり $-\text{H}$ を基準にして安息香酸への転化率をみれば、置換基に「電

子を押し出す」効果のある場合、ベンゼン (-H) に比較して転化率は小さくなり、また置換基に「電子を引きよせる」効果のある場合、ベンゼン (-H) に比較して転化率は大きくなった。

(本研究は野中晃彦氏のご協力におうところ大であった。擧筆に臨み深謝の意を表します)

文 献

- 1) 竹友一成, 長崎大学教育学部自然科学研究報告, 第30号, p. 37 (1979)
- 2) 竹友一成, 同上報告, 第21号, p. 43 (1970)
- 3) 竹友一成, 同上報告, 第29号, p. 45 (1978)